

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

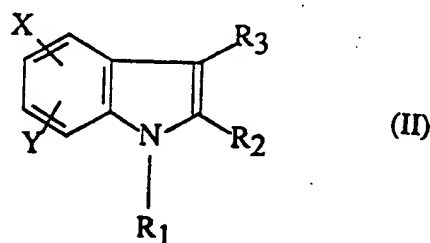
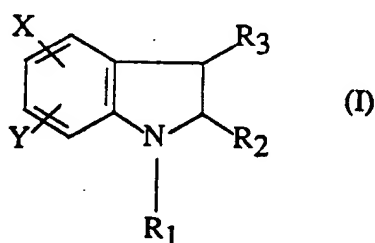


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/00100
			(43) Date de publication internationale: 6 janvier 1994 (06.01.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00617 (22) Date de dépôt international: 22 juin 1993 (22.06.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/07784 25 juin 1992 (25.06.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : SAMAIN, Henri [FR/FR]; 14, rue du Côteau, F-91570 Bièvres (FR). DU- BIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostand, F- 78150 Le Chesnay (FR).		(74) Mandataire: BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: METHOD FOR DYEING KERATIN FIBRES WITH INDOLE OR INDOLIN DERIVATIVES, HYDROGEN PEROXIDE AND A PEROXIDASE

(54) Titre: PROCÉDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC DES DERIVES INDOLIQUES OU INDO-LINIQUES, DU PEROXYDE D'HYDROGENE ET UNE PEROXYDASE



(57) Abstract

A method for dyeing keratin fibres by applying thereto: a component (1) consisting of an aqueous dyeing medium containing a compound of formula (I) or (II), wherein R₁ is hydrogen or alkyl; R₂ is hydrogen, alkyl or COOH; R₃ is hydrogen or alkyl; X is hydrogen, OH, NH₂, alkyl or alkoxy; and Y is OH or NH₂; a component (2) consisting of an aqueous dyeing medium containing a peroxidase enzyme; and a component (3) containing hydrogen peroxide or an enzymatic hydrogen peroxide source; said component (1) being applied first and separately from component (3).

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de teinture des fibres kératiniques, comprenant l'application sur les fibres d'au moins: un composant (1) contenant dans un milieu de teinture aqueux un composé de formule (I) ou (II) où R₁ désigne hydrogène, alkyle; R₂ désigne hydrogène, alkyle, COOH; R₃ désigne hydrogène, alkyle; X désigne hydrogène, OH, NH₂, alkyle, alcoxy; Y désigne OH, NH₂; un composant (2) contenant dans un milieu de teinture aqueux une enzyme peroxydase; un composant (3) contenant de l'eau oxygénée ou une source de peroxyde d'hydrogène enzymatique; le composant (1) étant appliqué en premier, séparément, du composant (3).

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TC	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Procédé de teinture des fibres kératiniques avec des dérivés indoliques ou indoliniques, du peroxyde d'hydrogène et une peroxydase.

L'invention concerne un procédé de teinture des fibres
5 kératiniques mettant en oeuvre des dérivés indoliques ou indoliniques, du peroxyde d'hydrogène et une enzyme-peroxydase.

La coloration des cheveux dite "permanente" consiste à obtenir une coloration visible sur les cheveux pendant plusieurs semaines, résistante aux shampooings.

10 Pour cela, on peut utiliser des précurseurs indoliques ou indoliniques susceptibles de s'oxyder en présence d'un agent oxydant pour donner des produits colorés, dont la structure chimique est voisine des pigments capillaires tels que la mélanine.

L'agent oxydant couramment utilisé est le peroxyde d'hydrogène.

15 Les précurseurs de colorants d'oxydation choisis parmi les dérivés indoliques ou indoliniques ont l'avantage de produire des colorations proches des nuances naturelles.

Les procédés de teinture par oxydation de l'état de la technique
20 mettant en oeuvre des précurseurs du type indolique ou indolinique et le peroxyde d'hydrogène comme système d'oxydant, sont généralement effectués dans des milieux de teinture alcalins pour obtenir des propriétés tinctoriales satisfaisantes. Cependant, l'application de ces milieux alcalins entraîne des dégradations au niveau des fibres.

25 La demanderesse vient de découvrir d'une manière surprenante un nouveau procédé de teinture par oxydation des fibres kératiniques à base de dérivés indoliques ou indoliniques qui, après oxydation par le peroxyde d'hydrogène sous forme d'eau oxygénée ou produit par une source naturelle enzymatique, en présence d'une enzyme peroxydase, permettrait d'obtenir dans des conditions de pH doux, des colorations
30 puissantes, résistantes aux shampooings, sans dégradation des fibres.

L'invention a donc pour objet un nouveau procédé de teinture mettant en oeuvre au moins un dérivé indolique ou indolinique, du peroxyde d'hydrogène et une enzyme-peroxydase.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions et dispositifs à plusieurs compartiments utilisés dans le cadre de ce

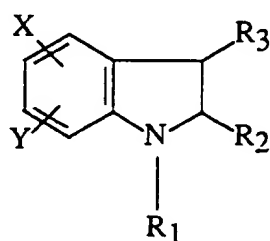
procédé.

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux, conforme à l'invention, est caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres, au moins :

- un composant (1) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins un composé de formule :

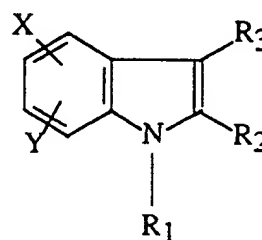
10



15

(I)

ou



(II)

dans lesquelles :

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou -COOH ;

R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

X désigne un atome d'hydrogène, NH₂, OH, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical alcoxy en C₁-C₄ ;

Y désigne OH ou NH₂ ;

sous réserve que lorsque X désigne OH ou alkyle, X occupe les positions 5, 6 ou 7 et X est en position ortho par rapport à Y ;

- un composant (2) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins une enzyme-peroxydase ;

- un composant (3) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins du peroxyde d'hydrogène ou une source de peroxyde d'hydrogène enzymatique ;

le composant (1) étant appliqué sur les fibres en premier,

séparément du composant (3).

Parmi les précurseurs indoliques ou indoliniques de formule (I) ou (II) préférentiels, on peut citer le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxy 5-méthoxyindole, le 6-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 7-aminoindole, le 5-aminoindole, l'acide 5,6-dihydroxyindole 2-carboxylique, le 4-aminoindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, la 5,6-dihydroxyindoline, la N-méthyl 5,6-dihydroxyindoline, la N-éthyl 5,6-dihydroxyindoline, la N-butyl 5,6-dihydroxyindoline, la 4-hydroxy 5-méthoxyindoline, la 6-hydroxy 7-méthoxyindoline, la 6,7-dihydroxyindoline, la 4,5-dihydroxyindoline, la 5-méthoxy 6-hydroxyindoline et leurs sels.

L'enzyme-peroxydase utilisée conformément à l'invention, est une enzyme codée 1.11.1. selon le système de classement des enzymes (Enzyme Nomenclature, 1984, Academic Press Inc.).

On peut citer à titre d'exemple, les peroxydases provenant de sources naturelles telles que le raifort, le navet, la figue, le lait de vache ou le soja. Elles sont mises en oeuvre selon l'invention à différents degrés de purification et à des quantités variant en fonction du degré de pureté.

On utilise notamment les peroxydases issues du raifort telles que les produits vendus par la Société SIGMA.

Les peroxydases conformes à la présente invention sont utilisées dans des quantités comprises entre 100 et 40.000 unités catalytiques de peroxydase pour 100 g de composants (1), (2) et (3) tels que définis ci-dessus, à appliquer sur les cheveux; les unités catalytiques étant déterminées au cours de la réaction d'oxydation du pyrogallol par le peroxyde d'hydrogène à pH 6 et 20°C (une unité catalytique permet de transformer en 20 secondes 1 mg de pyrogallol en purpurogallin).

Dans le cas où l'on utilise comme agent oxydant du peroxyde d'hydrogène sous forme de solution d'eau oxygénée, les quantités de peroxydase sont de préférence comprises entre 1000 et 20.000 unités catalytiques.

Les sources de peroxyde d'hydrogène enzymatiques conformes à la

présente invention, sont constituées d'un ou plusieurs substrat(s) naturel(s) associé(s) à un ou des système(s) enzymatique(s) du type oxydase catalysant l'oxydation d'une molécule de substrat par une molécule d'oxygène par transfert d'un seul atome d'oxygène.

5 Parmi les substrats naturels utilisés, on peut citer le glucose, l'acide urique, les alcools, les acides aminés, l'acide lactique. Ils sont utilisés à des concentrations comprises de préférence entre 1 et 25% en poids et plus particulièrement entre 3 et 15% en poids par rapport au poids total du ou des composants (2) et/ou (3).

10 Les systèmes enzymatiques du type oxydase selon l'invention sont choisis parmi les oxydases codées 1.x.3, catalysant l'oxydation d'une molécule de substrat par une molécule d'oxygène par transfert d'un seul atome de la molécule d'oxygène. Les quantités utilisées sont déterminées en fonction de leur pureté. Elles varient de préférence
15 entre 100 et 20.000 unités catalytiques d'oxydase pour 100 g de composants (1), (2) et (3) à appliquer sur les fibres kératiniques; les unités étant déterminées dans la réaction d'oxydation à l'air du substrat à pH 5,1 et 37°C (une unité d'oxydase permet de transformer en 1 minute 1 µg de substrat).

20 Parmi les systèmes substrat naturel/enzyme d'oxydation du substrat par l'oxygène par transfert d'un seul atome d'oxygène, on peut citer :

- glucose/glucose oxydase
- galactose/galactose oxydase
- 25 - pyranose/pyranose oxydase
- L-sorbose/L-sorbose oxydase
- éthanol/alcool oxydase (1.1.3.13)
- isopropanol/alcool secondaire oxydase (1.1.3.18)
- acide pyruvique/pyruvate oxydase
- 30 - acide oxalique/oxalate oxydase
- acide aspartique/aspartate oxydase
- acide glutamique/L-glutamate oxydase
- acide urique/uricase
- acide lactique/lactate oxydase,
- 35 ou leurs mélanges.

Une forme de réalisation de l'invention consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, dans un premier temps, une composition (A) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, le composant (1) tel que défini ci-dessus, et dans une seconde étape, une composition (B) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins les composants (2) et (3) tels que définis ci-dessus.

Un rinçage peut être effectué entre les deux applications.

Le temps de pose de la première composition (A) varie de préférence entre 20 secondes et 20 minutes lorsque le composant (3) contient une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ou de 1 minute à 1 heure lorsque le composant (3) contient une source de peroxyde d'hydrogène enzymatique et celui de la deuxième composition (B) entre 1 minute et 1 heure et de plus particulièrement entre 5 minutes et 20 minutes.

Une deuxième forme de réalisation de l'invention consiste à appliquer successivement sur les fibres une première composition (C) contenant les composants (1) et (2), puis une deuxième composition (D) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, le composant (3). Le temps de pose de la composition (C) varie de préférence entre 20 secondes et 20 minutes, celui de la composition (D) entre 1 minute et 1 heure et plus particulièrement entre 5 et 20 minutes.

Une troisième forme de réalisation de l'invention consiste à appliquer successivement sur les fibres, une composition (E) contenant le composant (1), une composition (F) contenant le composant (2) et une composition (G) contenant le composant (3).

Les temps de pose des compositions (E) et (F) varient de préférence entre 20 secondes et 20 minutes, celui de la composition (G) varie de préférence entre 1 minute et 1 heure et plus particulièrement entre 5 et 20 minutes.

Selon les différentes formes de procédés de teinture de l'invention, un rinçage final et un séchage peuvent être effectués à la fin du traitement.

Les compositions mises en oeuvre dans ces procédés ont des pH compris de préférence entre 3 et 10 et plus particulièrement entre 4,5 et 7,5.

Les agents alcalinisants utilisables dans ces compositions peuvent être en particulier des amines telles que des alcanolamines, des alkylamines, des hydroxydes ou des carbonates alcalins ou d'ammonium.

5 Les agents d'acidification utilisables dans les compositions de l'invention peuvent être choisis parmi l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique et l'acide citrique.

10 Les compositions tinctoriales (A), (C) et (E) telles que définies précédemment, contiennent les dérivés indoliques ou indoliniques de formule (I) ou (II) dans des concentrations comprises de préférence entre 0,2 et 5% en poids par rapport au poids total de chacune de ces compositions.

15 Elles peuvent contenir en plus un cosolvant choisi parmi les alcools inférieurs tels que l'alcool éthylique ou l'isopropanol; les éthers de glycol comme les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol ou du diéthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol; les esters de glycol comme l'acétate de monométhyléther ou de monoéthyléther de l'éthylèneglycol; les glycols comme
20 l'éthylèneglycol, le propylèneglycol; les esters inférieurs comme le lactate de méthyle.

Les solvants préférés sont l'alcool éthylique et le propylèneglycol.

25 Les solvants sont présents dans des concentrations de préférence comprises entre 0,5 et 75% et en particulier entre 2 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent contenir d'autres colorants habituellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques, notamment des colorants directs tels que les dérivés nitrés benzéniques, les colorants azoïques, les anthraquinones, les naphthoquinones et benzoquinones ou les colorants d'oxydation du type para ou ortho et/ou des coupleurs.

35 Les compositions oxydantes de l'invention telles que les compositions (B), (D) ou (G) telles que définies ci-dessus, contiennent le peroxyde d'hydrogène dans des quantités comprises entre 0,03 et

10% et de préférence entre 0,05 et 5% en poids par rapport au poids total de l'une de ces compositions.

5 Les compositions mises en oeuvre dans les différents procédés de teinture de l'invention peuvent contenir en outre différents adjuvants tels que les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des agents épaississants, des parfums, des agents séquestrants, des agents de traitement des fibres
10 kératiniques, les agents dispersants, les agents de conditionnement, des agents de gonflement des fibres kératiniques, des agents conservateurs.

Les compositions mises en oeuvre dans les différents procédés de teinture de l'invention, peuvent se présenter sous forme de lotions plus ou moins épaissies, de gels ou d'émulsions.

15 En vue de la mise en oeuvre des différentes formes de procédé de teinture selon l'invention, les compositions peuvent être conditionnées dans des dispositifs à plusieurs compartiments encore appelés "kit" ou "nécessaire de teinture", comportant tous les composants (1), (2) et (3) destinés à être appliqués pour une même teinture sur des fibres
20 kératiniques.

Selon un mode de réalisation, le kit ou nécessaire de teinture comporte un premier compartiment renfermant une composition (A) telle que définie précédemment et un second compartiment contenant une composition (B) telle que définie précédemment.

25 Un autre mode de réalisation consiste en un kit de teinture comportant dans un premier compartiment, une composition (C) et dans un second compartiment, une composition (D) telle que définie précédemment.

30 Un autre mode de réalisation consiste en un kit de teinture comprenant trois compartiments dont un une composition (E), le deuxième une composition (F) et le troisième une composition (G).

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE COMPOSITIONS

EXEMPLE 1

Composition (A1)

5	- 5,6-dihydroxyindole	1	g
	- Alcool éthylique	10	g
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Le pH de la solution est de 6,4.

10

Composition (B1)

	- peroxydase de raifort	2600	unités
	- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)	2,5	g
15	- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,1
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

20 La première composition est appliquée sur les cheveux et laissée posée pendant 15 minutes. On rince. On applique la deuxième composition en laissant poser pendant 15 minutes. On rince. On note après shampoing que les cheveux, initialement blancs, sont de couleur châtain. La teinte acquise résiste aisément à plusieurs shampoings.

EXEMPLE 2Composition (A2)

5	- 5,6-dihydroxyindole		0,5 g
	- Alcool éthylique		10 g
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Le pH de la solution est de 6,5.

Composition (B2)

10	- Peroxydase de raifort		1300 unités
	- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		62 g
15	- Monoéthanolamine	qs pH = 5,5	
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Le même procédé que pour l'exemple 1 est utilisé. On note après shampooing que les cheveux, initialement blancs, sont de couleur châtain clair.

EXEMPLE 3

20

Composition (C3)

25	- 5,6-dihydroxyindole		1,5 g
	- Peroxydase de raifort		3000 unités
	- Alcool éthylique		10 g
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Le pH de la solution est de 6,5.

Composition (D3)

30	- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		12 g
	- Monoéthanolamine	qs pH = 6	
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

La première composition est appliquée sur les cheveux et laissée posée pendant 5 minutes. Sans rincer, on applique la deuxième composition en laissant poser pendant 20 minutes. On note après shampooing que les cheveux, initialement blancs, sont de couleur châtain.

EXEMPLE 4

Composition (E4)

10	- 5,6-dihydroxyindole	1	g
	- Alcool éthylique	10	g
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Le pH de la solution est de 6,5.

Composition (F4)

15	- Peroxydase de raifort	3000	unités
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Composition (G4)

20	- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)	2,5	g
	- Monoéthanolamine qs pH = 6		
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

25 La première composition est appliquée sur les cheveux et laissée posée pendant 5 minutes. On rince les cheveux. La deuxième composition est appliquée sur les cheveux et laissée posée pendant 5 minutes. On applique la troisième composition en laissant poser 15 minutes. On rince. On note après shampooing que les cheveux, initialement blancs, sont de couleur châtain.

EXEMPLE 5Composition (A5)

5	- Bromhydrate de 2-méthyl 5,6-dihydroxy-indole		1	g
	- Alcool éthylique		10	g
	- Triéthanolamine	qs	pH = 7	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

10 Composition (B5)

	- Peroxydase de raifort		2600	unités
	- Eau oxygénée à 20 volumes			
	(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
	- Triéthanolamine	qs	pH = 5,5	
15	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

Le même procédé que dans l'exemple 1 est utilisé. Une coloration châtain clair est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 6

20

Composition (A6)

	- 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole		1	g
	- Alcool éthylique		10	g
	- Conservateur	qs		
25	- Triéthanolamine	qs	pH = 6,8	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

Composition (B6)

	- Peroxydase de raifort		2600	unités
30	- Eau oxygénée à 20 volumes			
	(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
	- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,5	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 7

5 Composition (A7)

- 4-hydroxyindole			1	g
- Alcool éthylique			10	g
- Ammoniaque à 20%	qs	pH = 7		
- Eau déminéralisée			qsp	100 g

Composition (B7)

- Peroxydase de raifort			1600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes				
(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)			2,5	g
- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,5		
- Eau déminéralisée			qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 8

Composition (A8)

- Bromhydrate de 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxy-indole			1	g
- Alcool éthylique			10	g
- Triéthanolamine	qs	pH = 7		
- Eau déminéralisée			qsp	100 g

Composition (B8)

- Peroxydase de raifort			2600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes				
(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)			2,5	g
- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,5		
- Eau déminéralisée			qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain clair est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 9

5 Composition (A9)

- 6-hydroxy 5-méthoxyindole		1	g
- Alcool éthylique		10	g
- Triéthanolamine	qs pH = 5,5		
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

10 Composition (B9)

- Peroxydase de raifort		2600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
- Monoéthanolamine	qs pH = 5,5		
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain clair est obtenue sur cheveux initialement blancs.

20

EXEMPLE 10

Composition (A10)

- 6-hydroxyindole		1	g
- Alcool éthylique		10	g
- Triéthanolamine	qs pH = 7		
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

Composition (B10)

- Peroxydase de raifort		2600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
- Monoéthanolamine	qs pH = 5,5		
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

30

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 11

5 Composition (A11)

- 5-hydroxyindole			1	g
- Alcool éthylique			10	g
- Triéthanolamine	qs	pH = 6,8		
- Eau déminéralisée			qsp	100 g

10 Composition (B11)

- Peroxydase de raifort			2600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes				
(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)			2,5	g
- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,5		
- Eau déminéralisée			qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration blond foncé est obtenue sur cheveux initialement blancs.

20 EXEMPLE 12

Composition (A12)

- 7-hydroxyindole			1	g
- Alcool éthylique			10	g
- Triéthanolamine	qs	pH = 7		
- Eau déminéralisée			qsp	100 g

Composition (B12)

- Peroxydase de raifort			3600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes				
(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)			2,5	g
- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,5		
- Eau déminéralisée			qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain irisée est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 13

5 Composition (A13)

- 7-aminoindole		1	g
- Alcool éthylique		10	g
- Triéthanolamine	qs pH = 5,6		
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

10 Composition (B13)

- Peroxydase de raifort		2600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
- Monoéthanolamine	qs pH = 5,5		
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain clair est obtenue sur cheveux initialement blancs.

20

EXEMPLE 14

Composition (A14)

- Acide 5,6-dihydroxyindole 2-carboxylique		1	g
- Alcool éthylique		10	g
- Triéthanolamine	qs pH = 7		
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

Composition (B14)

- Peroxydase de raifort		2600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
- Monoéthanolamine	qs pH = 5,5		
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

30

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain clair est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 15

5 Composition (A15)

- 5-aminoindole		1	g
- Alcool éthylique		10	g
- Eau déminéralisée	qsp	100	g

10 Composition (B15)

- Peroxydase de raifort		3000	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
- Monoéthanolamine	qs pH = 5,8		
- Eau déminéralisée	qsp	100	g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 16

20

Composition (A16)

- 4-aminoindole		0,5	g
- Alcool éthylique		10	g
- Triéthanolamine	qs pH = 6,5		
- Eau déminéralisée	qsp	100	g

25

Composition (B16)

- Peroxydase de raifort		2600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes (acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
- Monoéthanolamine	qs pH = 6		
- Eau déminéralisée	qsp	100	g

30

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 17

5 Composition (A17)

- 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole		1	g
- Alcool éthylique		10	g
- Triéthanolamine	qs	pH = 7	
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

10 Composition (B17)

- Peroxydase de raifort		2600	unités
- Eau oxygénée à 20 volumes			
(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,9	
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain est obtenue sur cheveux initialement blancs.

20 EXEMPLE 18

Un tubercule de raifort frais est finement broyé grâce à un mixeur, appareil vendu dans le commerce en tant que robot ménager. Le broyat est employé dans la fabrication de la seconde composition de cet

25 Composition (A18)

- 5,6-dihydroxyindole		1	g
- Alcool éthylique		10	g
- Eau déminéralisée		qsp	100 g

Le pH de la solution est de 6,4.

Composition (B18)

	- Broyat de raifort frais		10	g
	- Eau oxygénée à 20 volumes			
5	(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
	- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,5	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

La première composition est appliquée sur les cheveux blancs et laissée posée pendant 15 minutes. On rince. On applique la deuxième composition en laissant poser pendant 15 minutes. On rince. On note après shampoing que les cheveux sont de couleur châtain.

EXEMPLE 19Composition (A19)

15	- 5,6-dihydroxyindoline		1	g
	- Alcool éthylique		10	g
	- Triéthanolamine	qs	pH = 7	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

20 Composition (B19)

	- Peroxydase de raifort		2600	unités
	- Eau oxygénée à 20 volumes			
	(acidifiée à pH 2 par l'acide orthophosphorique)		2,5	g
25	- Monoéthanolamine	qs	pH = 5,9	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

On utilise le même procédé que dans l'exemple 1. Une coloration châtain est obtenue sur cheveux initialement blancs.

EXEMPLE 20Composition (A20)

5	- 5,6-dihydroxyindole		1,5 g
	- Triéthanolamine	qs	pH = 6,5
	- Ethanol		10 g
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Composition (B20)

10	- Glucose		10 g
	- Glucose oxydase		15000 unités
	- Peroxydase de raifort		2600 unités
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

15 Le pH de cette composition est de 6,8.

La première composition est appliquée sur une mèche de cheveux, initialement blancs, et laissée posée pendant 15 minutes. On rince. La seconde composition est appliquée et laissée posée pendant 15 minutes. Un rinçage final et un séchage terminent l'opération. La coloration obtenue est châtain clair.

EXEMPLE 21Composition (A21)

25 Identique à la composition (A20) de l'exemple 20.

Composition (B21)

30	- Mélange (80/20) d'alcools cétylstéarylique et cétylstéarylique oxyéthylénés à 33 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination LANOL CTO par la Société SEPPIC		2 g
	- Glycérine		0,4 g
	- Glucose		10 g
	- Glucose oxydase		15000 unités
	- Peroxydase de raifort		2600 unités

- | | | | |
|---------------------------|----|--------|-------|
| - Acide orthophosphorique | qs | pH = 7 | |
| - Eau déminéralisée | | qsp | 100 g |

5 La première composition est appliquée sur une mèche de cheveux, initialement blancs, et laissée posée pendant 15 minutes. On rince. La seconde composition est appliquée et laissée posée pendant 15 minutes. Un rinçage final et un séchage terminent l'opération. La coloration obtenue est châtain.

10 EXAMPLE 22

Composition (A22)

Identique à la composition (A20) de l'exemple (20)

15 Composition (B22)

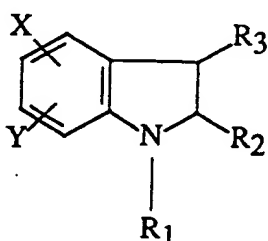
- | | | | | |
|----|-------------------------|----|----------|-------------|
| 20 | - Acide lactique | | | 5 g |
| | - Lactate oxydase | | | 200 unités |
| | - Peroxydase de raifort | | | 2600 unités |
| | - Monoéthanolamine | qs | pH = 7,5 | |
| | - Eau déminéralisée | | qsp | 100 g |

La première composition est appliquée sur des cheveux initialement blancs, et laissée posée pendant 15 minutes. On rince. La seconde composition est appliquée et laissée posée pendant 45 minutes. Un rinçage final et un séchage terminent l'opération. La coloration obtenue est blond foncé.

REVENDICATIONS

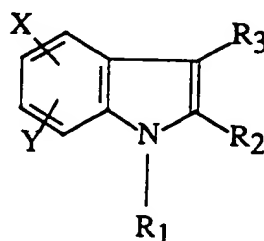
1. Procédé de teinture des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins :

- un composant (1) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins un composé indolique ou indolinique de formule :



(I)

ou



(II)

dans lesquelles :

R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;

R₂ représente un hydrogène, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou -COOH ;

R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

X désigne un atome d'hydrogène, NH₂, OH, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical alcoxy en C₁-C₄ ;

Y désigne OH ou NH₂ ;

sous réserve que lorsque X désigne OH ou alkyle, X occupe les positions 5, 6 ou 7 et Y est en position ortho par rapport au groupe X ;

- un composant (2) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins une peroxydase ;

- un composant (3) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins du peroxyde d'hydrogène ou une source de peroxyde d'hydrogène enzymatique ;

le composant (1) étant appliqué sur les fibres en premier, séparément du composant (3).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composant (1) contient un composé indolique ou indolinique choisi

5 parmi le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxy 5-méthoxyindole, le 6-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 7-aminoindole, le 5-amino
10 indole, l'acide 5,6-dihydroxyindole 2-carboxylique, le 4-aminoindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, la 5,6-dihydroxyindoline, la N-méthyl 5,6-dihydroxyindoline, la N-éthyl 5,6-dihydroxyindoline, la N-butyl 5,6-dihydroxyindoline, la 4-hydroxy 5-méthoxyindoline, la 6-hydroxy 7-méthoxyindoline, la 6,7-dihydroxyindoline, la 4,5-dihydroxyindoline, la 5-méthoxy 6-hydroxyindoline et leurs sels. .

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la peroxydase est utilisée à des quantités comprises entre 100 et 40.000 unités pour 100 g de composants (1), (2) et (3) à appliquer sur les fibres.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le pH des composants (1), (2) et (3) varie de 3 à 10.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la source de peroxyde d'hydrogène enzymatique est constituée d'un ou plusieurs substrat(s) naturel(s) associé(s) à un (ou des) système(s) enzymatique(s) oxydase(s) catalysant l'oxydation d'une molécule de substrat par une molécule d'oxygène par transfert d'un seul atome d'oxygène.

25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le système substrat/enzyme d'oxydation par l'oxygène du substrat par transfert d'un seul atome d'oxygène, est choisi parmi les systèmes suivants :

- glucose/glucose oxydase
- galactose/galactose oxydase
- 30 - pyranose/pyranose oxydase
- L-sorbose/L-sorbose oxydase
- éthanol/alcool oxydase (1.1.3.13)
- isopropanol/alcool secondaire oxydase (1.1.3.18)
- acide pyruvique/pyruvate oxydase
- 35 - acide oxalique/oxalate oxydase

- acide aspartique/aspartate oxydase
- acide glutamique/L-glutamate oxydase
- acide urique/uricase
- acide lactique/lactate oxydase,

5 ou leurs mélanges.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé par le fait que les systèmes enzymatiques oxydases sont utilisés dans des quantités comprises entre 100 et 20.000 unités catalytiques d'oxydase pour 100 g de composants (1), (2) et (3) à appliquer sur les fibres
10 kératiniques.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques, dans une première étape, une composition (A) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins le composant (1) puis,
15 dans une deuxième étape, une composition (B) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins les composants (2) et (3), les deux étapes étant éventuellement séparées par un rinçage intermédiaire.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le temps de pose de la composition (A) est de 20 secondes à 20 minutes lorsque le composant (3) contient du peroxyde d'hydrogène ou de 1 minute à 1 heure lorsque le composant (3) contient une source de peroxyde d'hydrogène enzymatique et que le temps de pose de la composition (B) varie de 1 minute à 1 heure.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres dans une première étape, une composition (C) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins les composants (1) et (2) et dans une deuxième étape, une composition (D) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, le composant (3).
30

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le temps de pose de la composition (C) varie de 20 secondes à 20 minutes et que le temps de pose de la composition (D) varie de 1 minute à 1 heure.

35 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,

caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres dans une première étape, une composition (E) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins le composant (1), dans une deuxième étape, une composition (F) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, le composant (2) puis, dans une troisième étape, une composition (G) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, le composant (3).

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que les temps de pose des compositions (E) et (F) varient de 20 secondes à 20 minutes et que le temps de pose de la composition (G) varie de 1 minute à 1 heure.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape finale de rinçage et de séchage.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé par le fait que le composé de formule (I) ou (II) telle que définie dans la revendication 1, est utilisé dans des proportions comprises entre 0,2 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition (A), (C) ou (E).

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 15, caractérisé par le fait que le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans des proportions comprises entre 0,03 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition (B), (D) ou (G).

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 16, caractérisé par le fait que le substrat naturel est présent dans des proportions comprises entre 1 et 25% en poids par rapport au poids total du ou des composant(s) (2) et/ou (3).

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 17, caractérisé par le fait que la composition (A), (C) ou (E) contient en plus un colorant d'oxydation du type para et/ou ortho et/ou des coupleurs et/ou un colorant direct choisi parmi les dérivés nitrés benzéniques, les anthraquinones, les naphtoquinones, les benzoquinones et les colorants azoïques.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 18, caractérisé par le fait que la composition (A), (C) ou (E) contient en

plus un solvant choisi parmi les alcools inférieurs, les éthers de glycol, les esters de glycols, les glycols ou les esters inférieurs.

5 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 19, caractérisé par le fait que l'une au moins des compositions (A) à (G) utilisées contient des adjuvants choisis parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents épaississants, les parfums, les agents séquestrants, les agents de traitement, les agents dispersants, les agents de conditionnement, des conservateurs, des agents de gonflement des fibres kératiniques ou leurs mélanges.

10 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 20, caractérisé par le fait que le pH des compositions (A) à (G) varie de 4,5 à 7,5.

15 22. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comprend un premier compartiment contenant une composition (A) selon la revendication 8 et un second compartiment contenant une composition (B) selon la revendication 8.

20 23. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comprend un premier compartiment contenant une composition (C) selon la revendication 11 et un second compartiment comprenant la composition (D) selon la revendication 10.

25 24. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comprend un premier compartiment contenant une composition (E) selon la revendication 12, un deuxième compartiment contenant une composition (F) selon la revendication 12 et un troisième compartiment contenant une composition (G) selon la revendication 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 93/00617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5

A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A2 252 841 (SHISEIDO CO LTD.) 27 June 1975 see the whole document	1-4,8
A	US,A,4 515 773 (HERLIHY) 7 May 1985 see the whole document	1-4,8
A	FR,A,2 112 550 (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 16 June 1972 see claims	1-4,8
A	EP,A,0 441 689 (L'OREAL) 14 August 1991 see the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 August 1993 (27.08.93)

Date of mailing of the international search report

9 September 1993 (09.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9300617
SA 75615

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

27/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2252841	27-06-75	JP-C- 874062	29-07-77
		JP-A- 50088240	15-07-75
		JP-B- 51047778	16-12-76
		CA-A- 1062617	18-09-79
		DE-A, C 2455376	05-06-75
		GB-A- 1460952	06-01-77
		US-A- 3993436	23-11-76

US-A-4515773	07-05-85	None	

FR-A-2112550	16-06-72	AT-B- 329188	26-04-76
		AU-B- 461827	05-06-75
		AU-A- 3546371	17-05-73
		BE-A- 775110	09-05-72
		CA-A- 958337	26-11-74
		CH-A- 568070	31-10-75
		DE-A- 2155390	10-05-72
		GB-A- 1321560	27-06-73
		NL-A- 7115363	12-05-72
		SE-C- 381177	11-03-76

EP-A-0441689	14-08-91	LU-A- 87672	08-10-91

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 A61K7/13

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTEDocumentation minimale consultée⁸

Système de classification

Symboles de classification

CIB 5

A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁰

Catégorie ⁹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
A	FR,A,2 252 841 (SHISEIDO CO LTD.) 27 Juin 1975 voir le document en entier ----	1-4,8
A	US,A,4 515 773 (HERLIHY) 7 Mai 1985 voir le document en entier ----	1-4,8
A	FR,A,2 112 550 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 16 Juin 1972 voir revendications ----	1-4,8
A	EP,A,0 441 689 (L'OREAL) 14 Août 1991 voir le document en entier -----	1

⁹ Catégories spéciales de documents cités:¹¹

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 AOUT 1993	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09.09.93
Administration chargée de la recherche internationale FFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé COUCKUYT P.J.R.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9300617
SA 75615

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27/08/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2252841	27-06-75	JP-C- 874062	29-07-77
		JP-A- 50088240	15-07-75
		JP-B- 51047778	16-12-76
		CA-A- 1062617	18-09-79
		DE-A, C 2455376	05-06-75
		GB-A- 1460952	06-01-77
		US-A- 3993436	23-11-76

US-A-4515773	07-05-85	Aucun	

FR-A-2112550	16-06-72	AT-B- 329188	26-04-76
		AU-B- 461827	05-06-75
		AU-A- 3546371	17-05-73
		BE-A- 775110	09-05-72
		CA-A- 958337	26-11-74
		CH-A- 568070	31-10-75
		DE-A- 2155390	10-05-72
		GB-A- 1321560	27-06-73
		NL-A- 7115363	12-05-72
		SE-C- 381177	11-03-76

EP-A-0441689	14-08-91	LU-A- 87672	08-10-91

EPO FORM P0072